

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-100296

(43)Date of publication of application : 13.04.1999

(51)Int.Cl.

C30B 29/04
C30B 31/20
H01L 21/265

(21)Application number : 09-261505

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 26.09.1997

(72)Inventor : NAKAMURA YOSHINOBU

TANAKA JUNICHI

OISHI RYUICHI

HATA TOSHIO

(54) PRODUCTION OF SEMICONDUCTOR DIAMOND

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce the production cost and to shorten the required time for treatments by irradiating a diamond heated to a temp. within a specified range with dopant-element particles in an irradiation rate within a specified range.

SOLUTION: In this production, a diamond heated to 300 to 1,500°C is irradiated with dopant-element particles in a 1×10^7 to 1×10^{15} particles/cm².sec irradiation rate to produce the objective semiconductor diamond. As the target diamond, any of single crystal and polycrystalline diamonds can be used. As the dopant element, a group III element such as B, Al, Ga, In or Tl is used when the dopant element is used as an acceptor, or a group V element such as N, P, As, Sb or Bi is used when the dopant element is used as a donor. Also, the irradiation energy used is preferably 1 KeV to 10 MeV. By heating the diamond to a temp. within thus specified range at the time of irradiating a diamond, defects due to the dopant element injection are subjected to recrystallization by thermal motion to avoid any amorphous-state formation or any graphitization and to restore their structures to the original diamond structure.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of 16.12.2003

rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the semi-conductor diamond characterized by an exposure rate irradiating a dopant element particle below by 1×10^{15} -piece [/cm²] 2sec. more than 1×10^7 -piece [/cm²] 2sec. at the diamond heated by the temperature of 1500 degrees C or less more highly than 300 degrees C.

[Claim 2] The manufacture approach of the semi-conductor diamond according to claim 1 characterized by being one III group element of B, aluminum, Ga, In, and Tl when said dopant element particle uses as an acceptor.

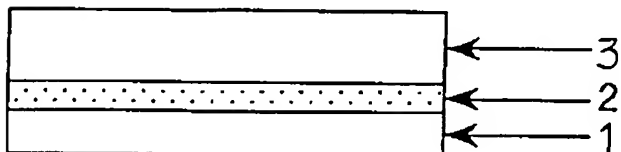
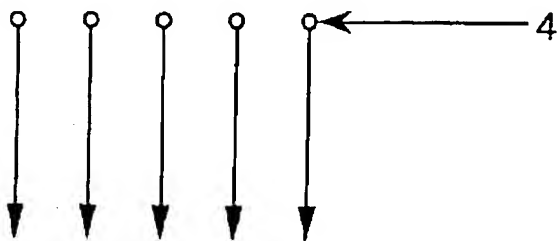
[Claim 3] The manufacture approach of the semi-conductor diamond according to claim 1 characterized by being one V group element of N, P, As, Sb, and Bi when said dopant element particle uses as a donor.

[Claim 4] The manufacture approach of a semi-conductor diamond according to claim 1 to 3 that exposure energy when irradiating said dopant element particle is characterized by 1 or more keVs being 10 or less MeV.

[Claim 5] The manufacture approach of the semi-conductor diamond according to claim 1 to 4 which carries out the description for producing a pn junction component by changing the exposure energy of said III group element, and the exposure energy of said V group element when [which irradiates an III group element and V group element as said dopant element particle at sequential or coincidence] pouring in.

[Translation done.]

Drawing selection Representative drawing



[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of a semi-conductor diamond of performing dopant element impregnation of diamond MONDOHE for obtaining the semi-conductor diamond of n mold and p mold, and a pn junction diamond component, about the manufacture approach of the semi-conductor diamond expected as an environment-resistant component.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although p type composition diamond which doped the natural semi-conductor diamond and the boron containing boron of p mold as a semi-conductor diamond is reported conventionally, there is no clear report of the semi-conductor diamond of n mold. Moreover, control of the conduction type of the diamond by the ion implantation is not attained, either. This originates in it being difficult to return the diamond structure destroyed by ion irradiation by heat treatment. That is, a carbonaceous **** condition is graphite structure, and since diamond structure is a metastable state, in the usual heat treatment, phase transition of it is carried out to a graphite.

[0003] Then, the approach (JP,5-29244,A) of performing an ion implantation, and making damage by ion as small as possible, it carrying out an ion-implantation postheat treatment from channeling bearing of a diamond single crystal, and recovering diamond structure, the approach (JP,5-24991,A) which diamond structure is made to recover by irradiating a laser beam and heat-treating it only in the damage part produced by the ion implantation are reported.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, it is necessary to build the collimated ion beam with the approach of pouring in from channeling bearing and also, and must ask for channeling bearing of a diamond correctly by it. Furthermore, the polycrystal semi-conductor diamond which cannot determine CHANNEN ring bearing has the trouble that it cannot manufacture.

[0005] Moreover, by the approach only a damage part irradiates and heat-treats a laser beam, since the exposure area of the usual laser beam is 1cm or less 2 extent, when the area of a diamond becomes large, it is necessary to carry out the raster of the laser beam, and it has the trouble of taking the time amount of heat treatment after an ion implantation in proportion to the area of a diamond.

[0006] Therefore, the purpose of this invention is shortening the processing time required reducing the manufacturing cost of a semi-conductor diamond more, and forming a semi-conductor diamond.

[0007] Moreover, manufacture also of which of a single crystal diamond and a polycrystal diamond is enabled as a target diamond.

[0008]

[Means for Solving the Problem] The manufacture approach of the semi-conductor diamond of this invention is characterized by an exposure rate irradiating a dopant element particle below by 1×10^{15} -piece [/cm] 2sec. more than 1×10^7 -piece [/cm] 2sec. at the diamond heated by the temperature of 1500 degrees C or less more highly than 300 degrees C.

[0009] Moreover, said dopant element particle is characterized by being at least one or more III group

elements among the groups which consist of smelt B, aluminum, Ga, In, and Tl, when using as an acceptor, or being at least one or more V group elements among the groups which consist of N, P, As, Sb, and Bi in using as a donor.

[0010] Moreover, it is desirable that the exposure energy when irradiating said dopant element particle is 10 or less MeV more than per keV.

[0011] Furthermore, the manufacture approach of the semi-conductor diamond used as a pn junction component is characterized by changing the exposure energy of said III element, and the exposure energy of said V group element, when [at which an III group element and V group element are irradiated as said dopant element particle at sequential or coincidence] pouring in.

[0012] Hereafter, a principle is described. Conventionally, by the approach of performing particle impregnation of a cation, an anion, a neutral particle, etc. as a dopant element, water cooling of the diamond which is usually a target is carried out, and although it is common to perform particle impregnation in a room temperature, the crystal structure of a target becomes amorphous to be destroyed in this case. However, if a dopant element particle is irradiated at the diamond in the condition of having heated The defect made by dopant element particle impregnation carries out thermal movement which became independent separately. With the particle exposure induction crystal growth to which it is connected with the dopant atom which was poured in and stood it still in the diamond lattice, or the carbon atom made to calculate from the grid location of diamond structure, and induction of the rearrangement is carried out The dopant atom or the carbon atom is incorporated in the grid of diamond structure during the dopant element particle impregnation from after. Diamond structure can be recovered in this invention, without becoming an amorphous state or graphite structure, in order to recrystallize immediately the local damage completed by dopant element particle radiation.

[0013] In this case, the temperature of a target diamond was higher than 300 degrees C, and carrying out crystal recovery efficiently at the time of 1500 degrees C or less was checked. At temperature lower than this range, since the defect made by dopant element particle impregnation is frozen and it becomes impossible to move, amorphous-ization advances without rearrangement-ization not taking place but crystal recovery taking place. Moreover, at temperature higher than this range, phase transition is carried out to graphite structure from diamond structure.

[0014] About the exposure rate of a dopant element particle, carrying out crystal recovery efficiently at the time of below 1×10^{15} -piece /cm² 2sec. was checked more than 1×10^7 -piece /cm² 2sec. Pouring the dopant of a complement into functioning as a semi-conductor diamond at a low exposure rate takes time amount too much, and it is not more practical than this range. Moreover, at an exposure rate higher than this range, the defect made by dopant element particle impregnation becomes high density, defects join together mutually, there are, a stable big defect is formed, and it does not contribute to a rearrangement, but amorphous-ization advances.

[0015] By the approach of JP,5-29244,A and JP,5-24991,A, since a defect was frozen so that a stable big defect may not form, when temperature was kept at 300 degrees C or less, it was, but when the exposure rate of a dopant element particle was below 1×10^{15} -piece /cm² 2sec. also at temperature higher than 300 degrees C, the defect carried out thermal movement which became independent separately, and the stable big defect was not formed. Therefore, the approach of JP,5-29244,A and JP,5-24991,A is presumed to be what carried out ion irradiation at the exposure rate higher than 1×10^{15} -piece /cm² 2sec.

[0016] About the exposure energy of a dopant element particle, carrying out crystal recovery efficiently at the 1 or more keVs of the times of 10 or less MeV was checked. With low exposure energy, a SUBATTA ring happens preferentially, the amount of dopants driven in in a diamond decreases remarkably, and it is not more practical than this range. Moreover, with exposure energy higher than this range, the damage given to a crystal is serious and crystal recovery effectiveness falls remarkably.

[0017] Although elements other than the above may be used as long as it is except carbon as a dopant element particle, the element shown below is desirable. The dopant element with which the dopant element particle was incorporated in the diamond lattice in the case of III group elements, such as B, aluminum, Ga, In, and Tl, functions as an acceptor, and serves as a p type semiconductor diamond. The

dopant element with which the dopant element particle was incorporated in the diamond lattice in the case of V group elements, such as N, P, As, Sb, and Bi, functions as a donor, and serves as a n-type-semiconductor diamond.

[0018]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail using a concrete example.

[Example 1] The 1st example of this invention is explained using drawing 1. The single crystal undoping diamond 3 is set to the target holder 2 which attached the heater 1 for target heating, and the temperature of the single crystal undoping diamond 3 is held at 500 degrees C. The boron forward ion beam 4 of exposure energy 100keV was irradiated by exposure rate 1×10^{10} ions/cm²sec. as a dopant element particle at this. At this time, the degree of vacuum in a target chamber was below 1×10^{-5} Torr. The boron dose was made into 1×10^{15} ions/cm².

[0019] The result of the Raman spectrometry of the target after an ion implantation is shown in drawing 2. Only a diamond crystal peak is accepted and amorphous carbon and a graphite peak are not accepted so that drawing 2 may see. Therefore, the damage on the diamond crystal structure by the ion implantation of the invention in this application was not accepted, but it was checked that boron had gone into the grid location of diamond structure. Moreover, the diamond after an ion implantation became the electrical property of p mold.

[0020] Moreover, the same result was obtained also when boron anion impregnation and boron neutral particle impregnation were performed. Moreover, as other III group dopant elements, also when aluminum, Ga, In, and Tl were used, the same result was obtained.

[0021] [Example 2] The 2nd example of this invention is explained using drawing 3. The polycrystal undoping diamond 5 is set to the target holder 2 which attached the heater 1 for target heating, and the temperature of the polycrystal undoping diamond 5 is held at 500 degrees C. The boron forward ion beam 4 of exposure energy 100keV was irradiated by exposure rate 1×10^{11} ions/cm²sec. as a dopant element particle at this. At this time, the degree of vacuum in a target chamber was 1×10 to 5 or less Torr. The boron dose was made into 1×10^{15} ions/cm².

[0022] The result of the Raman spectrometry of the target after an ion implantation is shown in drawing 2. Only a diamond crystal peak is accepted and the peak of amorphous carbon and a graphite is not accepted so that drawing 2 may see. Therefore, the damage on the diamond crystal structure by the ion implantation of the invention in this application was not accepted, but it was checked that boron had gone into the grid location of diamond structure. Moreover, the diamond after an ion implantation became the electrical property of p mold.

[0023] Moreover, the same result was obtained also when boron anion impregnation and boron neutral particle impregnation were performed. Moreover, the result same about other III group dopant elements as an example 1 was obtained.

[0024] [Example 3] The 3rd example of this invention is explained using drawing 4. The single crystal undoping diamond 3 is set to the target holder 2 which attached the heater 1 for target heating, and the temperature of the single crystal undoping diamond 3 is held at 1000 degrees C. The Lynn negative ion beam 6 of exposure energy 150keV was irradiated by exposure rate 1×10^{12} ions/cm²sec. as a dopant element particle at this. At this time, the degree of vacuum in a target chamber was below 1×10^{-5} Torr. The Lynn dose was made into 1×10^{15} ions/cm².

[0025] The result of the Raman spectrometry after an ion implantation is shown in drawing 2 R> 2. Only a diamond crystal peak is accepted and the peak of amorphous carbon and a graphite is not accepted so that drawing 2 may see. Therefore, the damage on the diamond crystal structure by this ion implantation was not accepted, but it was checked that Lynn had gone into the grid location of diamond structure. The diamond after an ion implantation became the electrical property of n mold.

[0026] Moreover, the same result was obtained also when the Lynn cation impregnation and the Lynn neutral particle impregnation were performed. Moreover, the result same about other V group dopant elements, for example, N, As, Sb, and Bi, was obtained.

[0027] [Example 4] The 4th example of this invention is explained using drawing 5. The polycrystal

undoping diamond 5 is set to the target holder 2 which attached the heater 1 for target heating, and the temperature of the polycrystal undoping diamond 5 is held at 1000 degrees C. The Lynn negative ion beam 6 of exposure energy 150keV was irradiated by exposure rate 1×10^{13} ions/cm²sec. as a dopant element particle at this. At this time, the degree of vacuum in a target chamber was below 1×10^{-5} Torr. The Lynn dose was made into 1×10^{15} ions/cm².

[0028] The result of the Raman spectrometry after an ion implantation is shown in drawing 2 R> 2. Only a diamond crystal peak is accepted and the peak of amorphous carbon and a graphite is not accepted so that drawing 2 may see. Therefore, the damage on the diamond crystal structure by the ion implantation of the invention in this application was not accepted, but it was checked that Lynn had gone into the grid location of diamond structure. Moreover, the diamond after an ion implantation became the electrical property of n mold.

[0029] Moreover, the same result was obtained also when the Lynn cation impregnation and the Lynn neutral particle impregnation were performed. Moreover, the result with the same said of other V group dopant elements was obtained.

[0030] [Example 5] The 5th example of this invention is explained using drawing 6 . The single crystal boron dope p mold diamond 7 is set to the target holder 2 which attached the heater 1 for target heating, and the temperature of the single crystal boron dope diamond 7 is held at 1200 degrees C. The Lynn forward ion beam 8 of exposure energy 150keV was irradiated by exposure rate 1×10^{13} ions/cm²sec. as a dopant element particle at this. At this time, the degree of vacuum in a target chamber was below 1×10^{-5} Torr. The Lynn dose was made into 1×10^{15} ions/cm².

[0031] The result of the Raman spectrometry after an ion implantation is shown in drawing 2 R> 2. Only a diamond crystal peak is accepted and the peak of amorphous carbon and a graphite is not accepted so that drawing 2 may see. Therefore, the damage on the diamond crystal structure by the ion implantation of the invention in this application was not accepted, but it was checked that Lynn had gone into the grid location of diamond structure.

[0032] The field where Lynn was doped became the electrical property of n mold after the ion implantation, and has produced the pn junction component. Moreover, the same result was obtained also when the Lynn anion impregnation and the Lynn neutral particle impregnation were performed. Moreover, the pn junction component was producible similarly about other V group dopant elements. Moreover, the pn junction component was producible similarly about the case where a polycrystal diamond is irradiated.

[0033] [Example 6] The 6th example of this invention is explained using drawing 7 . The single crystal undoping diamond 3 is set to the target holder 2 which attached the heater 1 for target heating, and the temperature of the single crystal undoping diamond 3 is held at 1300 degrees C. The boron negative ion beam 9 of exposure energy 30keV was irradiated by exposure rate 1×10^{13} ions/cm²sec. as an acceptor at this. At this time, the degree of vacuum in a target chamber was below 1×10^{-5} Torr. The boron dose was made into 1×10^{15} ions/cm².

[0034] Then, the Lynn forward ion beam 10 of exposure energy 150keV was irradiated by exposure rate 1×10^{13} ions/cm²sec. as a donor. The Lynn dose was made into 1×10^{15} ions/cm².

[0035] The result of the Raman spectrometry after an ion implantation is shown in drawing 2 R> 2. Only the peak of a diamond is accepted and the peak of amorphous carbon and a graphite is not accepted so that drawing 2 may see. Therefore, the damage on the crystal structure by this ion implantation of the invention in this application was not accepted, but it was checked that boron and Lynn had gone into the grid location of diamond structure.

[0036] The field where, as for the field where boron was doped after the ion implantation, p mold and Lynn were doped became the electrical property of n mold, and has produced the pn junction component. In the case of this example, the pn junction component is formed by making n mold form to the deep direction of a semi-conductor diamond by setting the Lynn cation to exposure energy 150KeV, and making only the depth shallow as exposure energy 30KeV form boron into p mold. Although irradiated in order of the III group dopant element and V group dopant element, even if it irradiated simultaneous or reverse order in the case of this example, when exposure energy was changed, the pn

junction component has been formed.

[0037] Moreover, the same result was obtained also when boron and Lynn were poured in by forward, the anion, and the neutral particle, respectively. The pn junction component was producible similarly about the combination of other III group dopant elements and V group dopant element. Moreover, the pn junction component was producible similarly about the case where a polycrystal diamond is irradiated.

[0038]

[Effect of the Invention] In the invention in this application, since processes, such as using the laser beam made into the raster for heat-treating, and a facility are not needed, the manufacturing cost of a semi-conductor diamond can be reduced. Moreover, either a single crystal diamond or a polycrystal diamond can be manufactured as a target diamond. Furthermore, the processing time required to pour in a dopant element particle and form a semi-conductor diamond is not based on the area of a diamond, but can be formed in a short time.

[0039] Therefore, since the semiconductor device which used n mold of a diamond and p mold by the semi-conductor diamond manufacture approach of this invention becomes possible and the semiconductor device of a resistance to environment is obtained, industrial worth of this invention is high.

.....
[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-100296

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月13日

(51) Int.Cl.⁶
C 3 0 B 29/04
31/20
H 0 1 L 21/265

識別記号

F I
C 3 0 B 29/04 V
31/20
H 0 1 L 21/265 Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-261505
(22) 出願日 平成9年(1997) 9月26日

(71) 出願人 000005049
シャープ株式会社
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
(72) 発明者 中村 好伸
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内
(72) 発明者 田中 潤一
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内
(72) 発明者 大石 隆一
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内
(74) 代理人 弁理士 梅田 勝

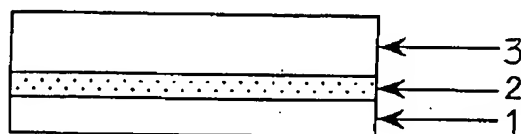
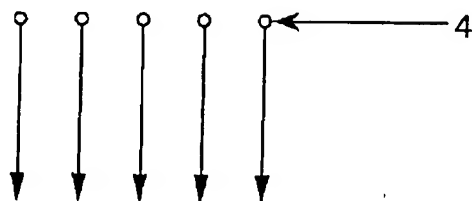
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体ダイヤモンドの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 半導体ダイヤモンドの製造には、ドーパントを注入し、その後再結晶化のために熱処理をする必要があった。さらに、ダイヤモンドは準安定状態であり、相転移しないようなドーピングや熱処理を行うには、処理時間が長くなったり、ターゲットとして多結晶ダイヤモンドが用いることができないなどの問題があった。

【解決手段】 本発明では、300℃よりも高く1500℃以下の温度に加熱されたダイヤモンドに、照射レートが 1×10^7 個/cm²sec. 以上 1×10^{15} 個/cm²sec. 以下でドーパント元素粒子を照射することによって、上記問題点を解決した半導体ダイヤモンドの製造方法を提供する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 300℃よりも高く1500℃以下の温度に加熱されたダイヤモンドに、照射レートが 1×10^7 個/cm²sec. 以上 1×10^{15} 個/cm²sec. 以下でドーパント元素粒子を照射することを特徴とする半導体ダイヤモンドの製造方法。

【請求項2】 前記ドーパント元素粒子が、アクセプタとして用いる場合においてはB、Al、Ga、In、TlのいずれかのIII族元素であることを特徴とする請求項1に記載の半導体ダイヤモンドの製造方法。

【請求項3】 前記ドーパント元素粒子が、ドナーとして用いる場合においてはN、P、As、Sb、BiのいずれかのV族元素であることを特徴とする請求項1に記載の半導体ダイヤモンドの製造方法。

【請求項4】 前記ドーパント元素粒子を照射する時の照射エネルギーが、1keV以上10MeV以下であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の半導体ダイヤモンドの製造方法。

【請求項5】 前記ドーパント元素粒子としてIII族元素とV族元素とを順次又は同時に照射する注入する場合に、前記III族元素の照射エネルギーと前記V族元素の照射エネルギーとを異ならせることによって、pn接合素子を作製することを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の半導体ダイヤモンドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐環境性素子として期待される半導体ダイヤモンドの製造方法に関し、n型、p型の半導体ダイヤモンド、及びpn接合ダイヤモンド素子を得るためのダイヤモンドへのドーパント元素注入を行う半導体ダイヤモンドの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、半導体ダイヤモンドとしては、ホウ素を含む天然のp型の半導体ダイヤモンド及びホウ素をドーパしたp型合成ダイヤモンドが報告されているが、n型の半導体ダイヤモンドの確かな報告はない。また、イオン注入によるダイヤモンドの伝導型の制御も達成されていない。これは、イオン照射により破壊されたダイヤモンド構造を熱処理により元に戻すことが困難であることに起因している。つまり、炭素の平衡状態は黒鉛構造であり、ダイヤモンド構造は準安定状態であるため、通常の熱処理では黒鉛に相転移するのである。

【0003】そこで、ダイヤモンド単結晶のチャンネルリング方位よりイオン注入を行い、イオンによる損傷をできるだけ小さくし、イオン注入後熱処理してダイヤモンド構造を回復させる方法（特開平5-29244号公報）や、イオン注入によって生じる損傷箇所にのみレーザー光線を照射して熱処理することによってダイヤモンド構造に回復させる方法（特開平5-24991号公報）などが報告されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、チャンネルリング方位より注入する方法では、コリメートされたイオンビームをつくる必要があるうえに、ダイヤモンドのチャンネルリング方位を正確に求めなくてはならない。更に、チャンネルリング方位を決定できない多結晶半導体ダイヤモンドは製造できないという問題点がある。

【0005】また、損傷箇所のみレーザー光線を照射して熱処理する方法では、通常のレーザー光線の照射面積は1cm²以下程度であるため、ダイヤモンドの面積が大きくなるとレーザー光線をラスターすることが必要となり、また、ダイヤモンドの面積に比例してイオン注入後の熱処理の時間がかかるという問題点がある。

【0006】従って、本発明の目的は、より半導体ダイヤモンドの製造コストを低減し、また、半導体ダイヤモンドを形成するのに必要な処理時間を短くすることである。

【0007】また、ターゲットダイヤモンドとして、単結晶ダイヤモンド、多結晶ダイヤモンドのどちらでも製造が可能とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の半導体ダイヤモンドの製造方法は、300℃よりも高く1500℃以下の温度に加熱されたダイヤモンドに、照射レートが 1×10^7 個/cm²sec. 以上 1×10^{15} 個/cm²sec. 以下でドーパント元素粒子を照射することを特徴とする。

【0009】また、前記ドーパント元素粒子が、アクセプタとして用いる場合においてB、Al、Ga、In、Tlからなる群のうち少なくとも1つ以上のIII族元素であり、または、ドナーとして用いる場合にはN、P、As、Sb、Biからなる群のうち少なくとも1つ以上のV族元素であることを特徴とする。

【0010】また、前記ドーパント元素粒子を照射する時の照射エネルギーが、1keV以上10MeV以下であることが好ましい。

【0011】さらに、pn接合素子とする半導体ダイヤモンドの製造方法は、前記ドーパント元素粒子としてIII族元素とV族元素とを順次又は同時に照射する注入する時に、前記III族元素の照射エネルギーと前記V族元素の照射エネルギーとを異ならせることを特徴とする。

【0012】以下、原理について述べる。従来、ドーパント元素として正イオン、負イオン、中性粒子などの粒子注入を行う方法では、通常ターゲットであるダイヤモンドを水冷し、室温中で粒子注入を行うのが一般的であるが、この場合ターゲットの結晶構造が破壊され非晶質となる。しかし、加熱した状態のダイヤモンドにドーパント元素粒子を照射すると、ドーパント元素粒子注入によってできた欠陥が、個々に独立した熱的な運動をし、

注入されダイヤモンド格子中に静止したドーパント原子、あるいはダイヤモンド構造の格子位置から弾き出させた炭素原子と結び付き、再配列が誘起される粒子照射誘起結晶成長によって、後からのドーパント元素粒子注入中にドーパント原子あるいは炭素原子をダイヤモンド構造の格子中に取り込んでいく。本発明では、ドーパント元素粒子線照射によってできた局所的な損傷を直ちに再結晶化していくため、非晶質状態あるいは黒鉛構造になることなく、ダイヤモンド構造に回復させることができる。

【0013】この場合、ターゲットダイヤモンドの温度が300℃よりも高く、1500℃以下のとき効率よく結晶回復することが確認された。この範囲よりも低い温度では、ドーパント元素粒子注入によってできた欠陥が凍結され、移動できなくなるため、再配列化が起こらず、結晶回復が起こらないで非晶質化が進行する。また、この範囲よりも高い温度では、ダイヤモンド構造から黒鉛構造に相転移する。

【0014】ドーパント元素粒子の照射レートについては、 1×10^7 個/cm²sec.以上、 1×10^{15} 個/cm²sec.以下のとき効率よく結晶回復することが確認された。この範囲よりも低い照射レートでは、半導体ダイヤモンドとして機能するのに必要な量のドーパントを注入するのに時間がかかり過ぎ、実用的でない。また、この範囲よりも高い照射レートでは、ドーパント元素粒子注入によってできた欠陥が高密度になり、欠陥同士が互いに結合しあって安定な大きな欠陥を形成し、再配列に寄与せず、非晶質化が進行する。

【0015】特開平5-29244号公報、特開平5-24991号公報の方法では、安定な大きな欠陥が形成しないよう欠陥を凍結するために温度を300℃以下に保つとあるが、300℃よりも高い温度でもドーパント元素粒子の照射レートが 1×10^{15} 個/cm²sec.以下であれば、欠陥は個々に独立した熱的な運動をし、安定な大きな欠陥は形成されなかった。したがって、特開平5-29244号公報、特開平5-24991号公報の方法は、 1×10^{15} 個/cm²sec.よりも高い照射レートでイオン照射したものと推定される。

【0016】ドーパント元素粒子の照射エネルギーについては、1keV以上10MeV以下のとき効率よく結晶回復することが確認された。この範囲よりも低い照射エネルギーでは、スパッタリングが優先的に起こり、ダイヤモンド内に打ち込まれるドーパント量が著しく少なくなり、実用的でない。また、この範囲よりも高い照射エネルギーでは、結晶に与えるダメージが大きく結晶回復効率が著しく低下する。

【0017】ドーパント元素粒子として炭素以外であれば、上記以外の元素を用いても構わないが、以下に示す元素が好ましい。ドーパント元素粒子がB、Al、Ga、In、TlなどのIII族元素の場合、ダイヤモンド

ド格子中に取り込まれたドーパント元素がアクセプタとして機能し、p型半導体ダイヤモンドとなる。ドーパント元素粒子がN、P、As、Sb、BiなどのV族元素の場合、ダイヤモンド格子中に取り込まれたドーパント元素がドナーとして機能し、n型半導体ダイヤモンドとなる。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、具体的実施例を用いて本発明を詳細に説明する。

10 【実施例1】本発明の第1の実施例を図1を用いて説明する。ターゲット加熱用ヒータ1を取り付けたターゲットホルダ2に単結晶アンドープダイヤモンド3をセットし、単結晶アンドープダイヤモンド3の温度を500℃に保持する。これに、ドーパント元素粒子として照射エネルギー100keVのホウ素正イオンビーム4を照射レート 1×10^{10} ions/cm²sec.で照射した。このとき、ターゲットチャンバ内の真空度は 1×10^{-5} Torr.以下であった。ホウ素ドーズ量は 1×10^{15} ions/cm²とした。

20 【0019】イオン注入後のターゲットのラマン分光測定の結果を図2に示す。図2に見られるように、ダイヤモンド結晶ピークのみが認められ、非晶質炭素および黒鉛ピークは認められない。したがって、本願発明のイオン注入によるダイヤモンド結晶構造の損傷は認められず、ホウ素がダイヤモンド構造の格子位置に入ったことが確認された。また、イオン注入後のダイヤモンドはp型の電気特性となった。

【0020】また、ホウ素負イオン注入およびホウ素中性粒子注入を行った場合も同様の結果を得た。また、他のIII族ドーパント元素として、例えば、Al、Ga、In、Tlを用いた場合にも同様の結果を得た。

30 【0021】【実施例2】本発明の第2の実施例を図3を用いて説明する。ターゲット加熱用ヒータ1を取り付けたターゲットホルダ2に、多結晶アンドープダイヤモンド5をセットし、多結晶アンドープダイヤモンド5の温度を500℃に保持する。これに、ドーパント元素粒子として照射エネルギー100keVのホウ素正イオンビーム4を照射レート 1×10^{11} ions/cm²sec.で照射した。このとき、ターゲットチャンバ内の真空度は 1×10^{-5} Torr.以下であった。ホウ素ドーズ量は 1×10^{15} ions/cm²とした。

40 【0022】イオン注入後のターゲットのラマン分光測定の結果を図2に示す。図2に見られるように、ダイヤモンド結晶ピークのみが認められ、非晶質炭素および黒鉛のピークは認められない。従って、本願発明のイオン注入によるダイヤモンド結晶構造の損傷は認められず、ホウ素がダイヤモンド構造の格子位置に入ったことが確認された。また、イオン注入後のダイヤモンドはp型の電気特性となった。

50 【0023】また、ホウ素負イオン注入およびホウ素中

性粒子注入を行った場合も同様の結果を得た。また、他のIII族ドーパント元素についても実施例1と同様の結果を得た。

【0024】〔実施例3〕本発明の第3の実施例を図4を用いて説明する。ターゲット加熱用ヒータ1を取り付けたターゲットホルダ2に、単結晶アンドープダイヤモンド3をセットし、単結晶アンドープダイヤモンド3の温度を1000℃に保持する。これに、ドーパント元素粒子として照射エネルギー150keVのリン負イオンビーム6を照射レート 1×10^{12} ions/cm²sec. で照射した。このとき、ターゲットチャンバ内の真空度は 1×10^{-5} Torr. 以下であった。リンドーズ量は 1×10^{15} ions/cm²とした。

【0025】イオン注入後のラマン分光測定の結果を図2に示す。図2に見られるように、ダイヤモンド結晶ピークのみが認められ、非晶質炭素および黒鉛のピークは認められない。したがって、本イオン注入によるダイヤモンド結晶構造の損傷は認められず、リンがダイヤモンド構造の格子位置に入ったことが確認された。イオン注入後のダイヤモンドはn型の電気特性となった。

【0026】また、リン正イオン注入およびリン中性粒子注入を行った場合も同様の結果を得た。また、他のV族ドーパント元素、例えば、N、As、Sb、Biについても同様の結果を得た。

【0027】〔実施例4〕本発明の第4の実施例を図5を用いて説明する。ターゲット加熱用ヒータ1を取り付けたターゲットホルダ2に、多結晶アンドープダイヤモンド5をセットし、多結晶アンドープダイヤモンド5の温度を1000℃に保持する。これに、ドーパント元素粒子として照射エネルギー150keVのリン負イオンビーム6を照射レート 1×10^{13} ions/cm²sec. で照射した。このとき、ターゲットチャンバ内の真空度は 1×10^{-5} Torr. 以下であった。リンドーズ量は 1×10^{15} ions/cm²とした。

【0028】イオン注入後のラマン分光測定の結果を図2に示す。図2に見られるように、ダイヤモンド結晶ピークのみが認められ、非晶質炭素および黒鉛のピークは認められない。したがって、本願発明のイオン注入によるダイヤモンド結晶構造の損傷は認められず、リンがダイヤモンド構造の格子位置に入ったことが確認された。また、イオン注入後のダイヤモンドはn型の電気特性となった。

【0029】また、リン正イオン注入およびリン中性粒子注入を行った場合も同様の結果を得た。また、他のV族ドーパント元素についても同様の結果を得た。

【0030】〔実施例5〕本発明の第5の実施例を図6を用いて説明する。ターゲット加熱用ヒータ1を取り付けたターゲットホルダ2に単結晶ホウ素ドーパ型ダイヤモンド7をセットし、単結晶ホウ素ドーパダイヤモンド7の温度を1200℃に保持する。これに、ドーパ

ト元素粒子として照射エネルギー150keVのリン正イオンビーム8を照射レート 1×10^{13} ions/cm²sec. で照射した。このとき、ターゲットチャンバ内の真空度は 1×10^{-5} Torr. 以下であった。リンドーズ量は 1×10^{15} ions/cm²とした。

【0031】イオン注入後のラマン分光測定の結果を図2に示す。図2に見られるように、ダイヤモンド結晶ピークのみが認められ、非晶質炭素および黒鉛のピークは認められない。したがって、本願発明のイオン注入によるダイヤモンド結晶構造の損傷は認められず、リンがダイヤモンド構造の格子位置に入ったことが確認された。

【0032】リンがドーパされた領域はイオン注入後にn型の電気特性となり、pn接合素子が作製できた。また、リン負イオン注入およびリン中性粒子注入を行った場合も同様の結果を得た。また、他のV族ドーパント元素についても同様にpn接合素子が作製できた。また、多結晶ダイヤモンドに照射した場合についても同様にpn接合素子が作製できた。

【0033】〔実施例6〕本発明の第6の実施例を図7を用いて説明する。ターゲット加熱用ヒータ1を取り付けたターゲットホルダ2に単結晶アンドープダイヤモンド3をセットし、単結晶アンドープダイヤモンド3の温度を1300℃に保持する。これに、アクセプタとして、照射エネルギー30keVのホウ素負イオンビーム9を照射レート 1×10^{13} ions/cm²sec. で照射した。このとき、ターゲットチャンバ内の真空度は 1×10^{-5} Torr. 以下であった。ホウ素ドーズ量は 1×10^{15} ions/cm²とした。

【0034】その後、ドナーとして、照射エネルギー150keVのリン正イオンビーム10を照射レート 1×10^{13} ions/cm²sec. で照射した。リンドーズ量は 1×10^{15} ions/cm²とした。

【0035】イオン注入後のラマン分光測定の結果を図2に示す。図2に見られるように、ダイヤモンドのピークのみが認められ、非晶質炭素および黒鉛のピークは認められない。したがって、本願発明の本イオン注入による結晶構造の損傷は認められず、ホウ素及びリンがダイヤモンド構造の格子位置に入ったことが確認された。

【0036】イオン注入後にホウ素がドーパされた領域はp型、リンがドーパされた領域はn型の電気特性となり、pn接合素子が作製できた。本実施例の場合、リン正イオンを照射エネルギー150KeVとして、半導体ダイヤモンドの深い方向までn型化させ、ホウ素を照射エネルギー30KeVとして浅い深さのみをp型化させることによって、pn接合素子を形成している。本実施例の場合、III族ドーパント元素、V族ドーパント元素の順に照射したが同時にあるいは逆の順に照射しても、照射エネルギーを異ならせればpn接合素子が形成できた。

【0037】また、ホウ素及びリンをそれぞれ正、負イ

オン、中性粒子で注入を行った場合も同様の結果を得た。他のⅢⅢ族ドーパント元素とⅤ族ドーパント元素の組み合わせについても同様にpn接合素子が作製できた。また、多結晶ダイヤモンドに照射した場合についても同様にpn接合素子が作製できた。

【0038】

【発明の効果】本願発明では、熱処理するのにレーザー光線を用いるなどの工程、設備を必要としないので、半導体ダイヤモンドの製造コストを低減することができる。また、ターゲットダイヤモンドとして、単結晶ダイヤモンド、多結晶ダイヤモンドのどちらでも製造が可能である。更に、ドーパント元素粒子を注入して半導体ダイヤモンドを形成するのに必要な処理時間はダイヤモンドの面積によらず、短時間で形成できる。

【0039】従って、本発明の半導体ダイヤモンド製造方法によりダイヤモンドのn型、p型を利用した半導体素子が可能となり、耐環境性の半導体素子が得られるので本発明の工業的価値は高い。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1のホウ素正イオン注入概略図である。

【図2】本発明に係る方法で製造した半導体ダイヤモンドのラマン分光測定結果である。

【図3】実施例2のホウ素正イオン注入概略図である。

【図4】実施例3のリン負イオン注入概略図である。

【図5】実施例4のリン負イオン注入概略図である。

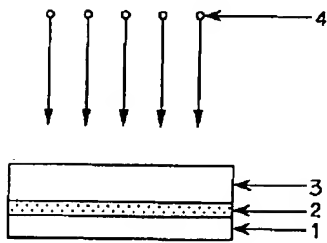
【図6】実施例5のリン正イオン注入概略図である。

【図7】実施例6のホウ素負イオン、リン正イオン注入概略図である。

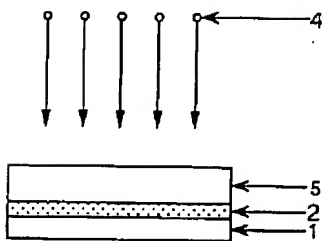
10 【符号の説明】

- 1 ターゲット加熱用ヒータ
- 2 ターゲットホルダ
- 3 単結晶アンドープダイヤモンド
- 4 ホウ素正イオンビーム
- 5 多結晶アンドープダイヤモンド
- 6 リン負イオンビーム
- 7 単結晶ホウ素ドーパダイヤモンド
- 8 リン正イオンビーム
- 9 ホウ素負イオンビーム
- 20 10 リン正イオンビーム

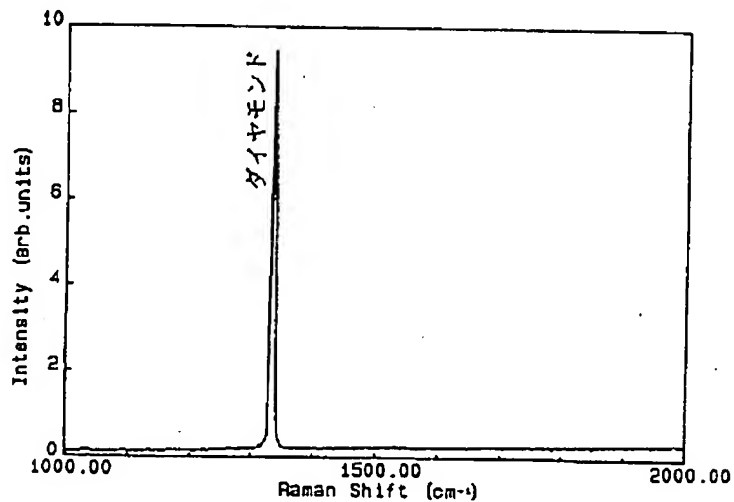
【図1】



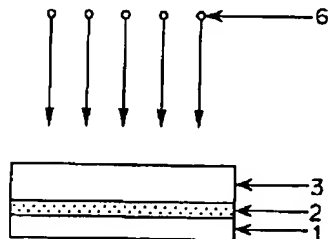
【図3】



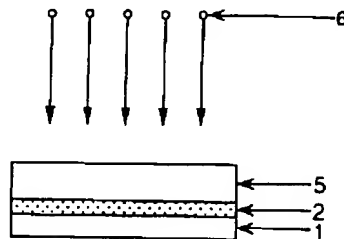
【図2】



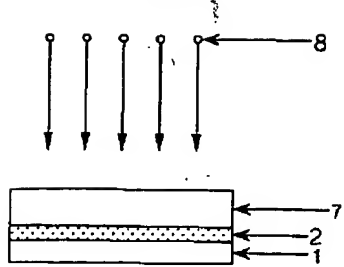
【図4】



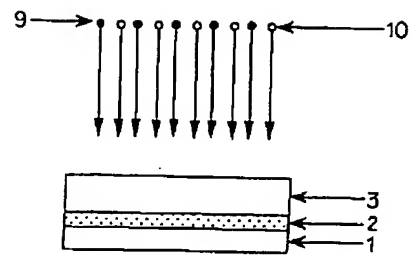
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 幡 俊雄

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ヤープ株式会社内